

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

第2530233号

(45)発行日 平成8年(1996)9月4日

(24)登録日 平成8年(1996)6月14日

(51)Int.Cl.  
B 41 M 5/26

識別記号

府内整理番号

F I  
B 41 M 5/18

技術表示箇所  
Q  
B  
101D  
F  
W

7416-2H

5/26

請求項の数7(全19頁)

(21)出願番号

特願平2-3197

(22)出願日

平成2年(1990)1月10日

(65)公開番号

特開平3-207688

(43)公開日

平成3年(1991)9月10日

(73)特許権者 99999999

日本製紙株式会社

東京都北区王子1丁目4番1号

(72)発明者 佐竹 寿巳

東京都北区王子5丁目21番1号 十條製紙株式会社中央研究所内

(72)発明者 永井 共章

東京都北区王子5丁目21番1号 十條製紙株式会社中央研究所内

(72)発明者 横山 美幸

東京都北区王子5丁目21番1号 十條製紙株式会社中央研究所内

(72)発明者 関根 昭夫

東京都北区王子5丁目21番1号 十條製紙株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 藤野 清也

審査官 山口 由木

(54)【発明の名称】光記録体

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】基材上に、水酸化銅を含有する光吸収性発色層を設けたことを特徴とするレーザー光による光記録体

【請求項2】基材上に、塩基性無色染料と有機顔色剤とを含む感熱発色剤及び水酸化銅を含有する光吸収性発色層を設けたことを特徴とするレーザー光による光記録体

【請求項3】基材上に、塩基性無色染料と有機顔色剤とを含む感熱発色層及び水酸化銅を含有する光吸収性発色層をいずれか一方の層を上層とし他の層を下層として設けたことを特徴とするレーザー光による光記録体

【請求項4】いずれかの層に溶解性または分散性の近赤外吸収剤を含有せしめるか、もしくは溶解性または分散性の近赤外吸収剤を含有する層を基材上にアンダーレイヤー層とするかあるいは各層間に設けたことを特徴とす

2

る請求項(1)～(3)のいずれかに記載のレーザー光による光記録体

【請求項5】表面に透明な保護層を設けたことを特徴とする請求項(1)～(4)のいずれかに記載のレーザー光による光記録体

【請求項6】水酸化銅を含有する層が、水酸化銅、填料及びバインダーを含むものであることを特徴とする請求項(1)～(5)のいずれかに記載のレーザー光による光記録体

【請求項7】水酸化銅が水酸化第二銅であることを特徴とする請求項(1)～(6)のいずれかに記載のレーザー光による光記録体

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は、レーザー光、特に集光したレーザー光照射

により記録を行なうのに適した光記録体に関する。  
(従来技術)

感熱記録方式は現像・定着のいらない直接記録方式で、操作性、保守性が優れていることからファクシミリやプリンターに広く利用されている。

しかしながら、サーマルヘッドや発熱ICペンを感熱記録紙に直接接触させて加熱記録するために、サーマルヘッドや発熱ICペンに発色溶融物が付着してカス付着や、スティッキング等のトラブルを起こし、記録障害や記録の品質を損なう問題があった。

特にプロッタープリンターのように記録の流れ方向に連続して線画きする場合、カス付着のトラブルを引起させずに連続印字することは、不可能であった。

又、サーマルヘッドによる画像解像度は8本/mmが中心でこれ以上の解像度を上げることは難しいとされている。

従ってカス付着、スティッキング等のトラブルを解消し、解像度をさらに向上させる方法として光による無接触の記録方式が提案されている。

すなわち、特開昭54-4142号公報には、支持体に、ロイコ染料を主体とする感熱記録層を塗布してなる感熱記録体において、格子欠陥を持たせた金属化合物を用い、光の吸収による加熱記録を可能ならしめた感熱記録体が開示されている。

特開昭58-209594号公報には、0.8~2 μmの近赤外領域に吸収波長を持つ近赤外吸収剤と感熱発色材料とを少なくとも1組以上基板上に積層する光学的記録媒体が、特開昭58-94494号公報には、1種又は2種以上の感熱材料と、0.7~3 μmの近赤外光に最大吸収波長をもつ化合物からなる1種又は2種以上の近赤外吸収剤とを基材上に被覆してなる記録媒体が開示されている。

これらの公報において、近赤外吸収剤と感熱発色材料とを基板又は基材上に被覆する方法としては、それら近赤外吸収剤と感熱発色材料とを混合して被覆するか、あるいは感熱発色材料層を先に基板又は基材上に被覆し、この感熱発色材料層上に近赤外吸収剤を塗布して積層又は被覆することが開示されている。

そして、0.8~2 μmの近赤外領域に吸収波長を持つ近赤外吸収剤としては、シアニン色素、チオールニッケル錯体、スクアリリウム等の色素が例示されている。さらに、このほかの近赤外吸収剤としては、『近赤外吸収色素』(化学工業43, 1986年5月)にもみられるように、ニトロソ化合物およびその金属錯体、ポリメチン系色素(シアニン系色素)、チオールとコバルトあるいはパラジウムとの錯体、フタロシアニン系色素、トリアリルメタン系色素、インモニウム系色素、ジインモニウム系色素、ナフトキノン系色素等が知られている。

#### (発明が解決しようとする課題)

上記したように、これらの各公報には、近赤外吸収剤と感熱発色材料とを混合して被覆したり、あるいは感熱

発色材料層を先に基板又は基材上に被覆することが記載されている。しかし、近赤外吸収剤と感熱発色材料とを混合すると感熱現象がみられ、発色性能が低下する。また、感熱発色材料層上に近赤外吸収剤を被覆すると地色が低下するという問題がある。その上一般に感熱発色材料は溶媒や油性の材料に汚染されると発色したり、減感して発色画像が消退色するなど保存安定性に問題がある。また感熱発色材料はロイコ染料と有機顔色剤とを主成分とするが、種々の品質を維持するためこの他に増感剤、安定剤等の材料を添加する必要があり、その構成成分は多いため、工程上もっと単純化された成分からなる光記録体を実用化することが重要な課題となっている。

そこで本発明は、近赤外吸収剤と発色剤との両方の機能を有する材料を使用することでこれまでのように減感現象がみられることなく単純化された新規な光記録体を提供することを課題とした。

#### (課題を解決するための手段)

本発明者は、水酸化銅が近赤外光を吸収し、これを熱変換して熱を放出する性質のあること及びレーザー光で濃茶色に黒化する性質のあることを見出し、水酸化銅がレーザー光記録体において近赤外吸収剤と発色剤との両方の機能を有する材料として使用できるということを確認し、本発明を完成するに至った。

すなわち、上記課題は、基材上に、水酸化銅からなる光吸収性発色層を含むことによって達成され、水酸化銅からなる光吸収性発色層に塩基性無色染料と有機顔色剤とを含有させたり、溶解性または分散性の光吸収剤を含有されることによって更に鮮明な画像や低出力のレーザー光で記録を得ることができる。また、これらの有機顔色剤、光吸収剤はそれぞれ単独でまたは両者を混合して水酸化銅からなる光吸収性発色層の上または下に積層させてもよい。さらに感熱発色層上に透明な保護層を設けるか水酸化銅の他に填料及びバッダーを含有することによって上記課題はより効果的に達成できる。この水酸化銅として、特に水酸化第二銅が好ましい。

水酸化銅は、特に光源が600~1000 μmのレーザー光において好適に光吸収し、黒褐色に発色する。そして、この発色は長期間あるいは苛酷な条件下においても安定である。

特に、レーザーダイオードから発光した光を平行光とした後、集光レンズによって1~100 μのスポットに集光することによってより鮮明な発色画像を得ることができる。

水酸化銅は硫酸銅、塩化銅の冷溶液に水酸化アルカリを加えて沈殿、70°Cの温水で洗浄して得るか、あるいはあらかじめ硫酸銅をアンモニア水に溶かした青色溶液に水酸化アルカリを加えて沈殿、70°Cの温水で洗浄することによって得ることができる。特に、このようにして得られた水酸化第二銅を用いることが望ましい。

乾燥した水酸化銅を水系で塗工する場合は水溶性バイ

5

ンダー中にてアトライター、サンドグラインダーによつて摩碎し、 $5\text{ }\mu$ 以下に微粒子化する。溶剤系で塗布する場合は溶剤とそれに溶けるバインダーを使用して同様に処理できる。

このようにして、基材上に水酸化銅を含有する塗液を塗工、乾燥して本発明の光記録体を得る。

このようにして得られた光記録体の発色画像及び地色は一般の感熱材料からなる記録層よりも遙かに安定である。

また記録層の構成は、水酸化銅が光吸収層と発色層を

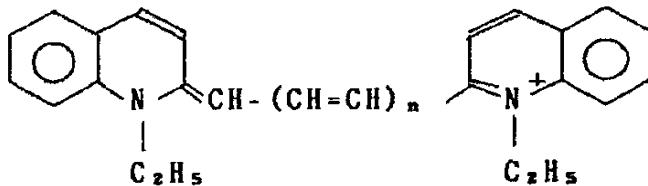
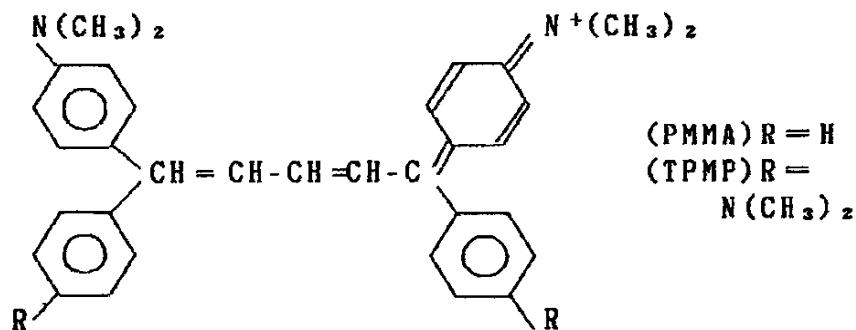
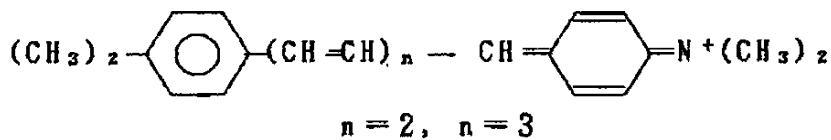
\*兼ねるため驚く程、単純化される。

この水酸化銅を含有する層中に溶解性または分散性近赤外吸収剤を加えてレーザー光の吸収及びそれに基づく熱交換の効率を高め、より鮮明な画像を得るようにしてもよい。

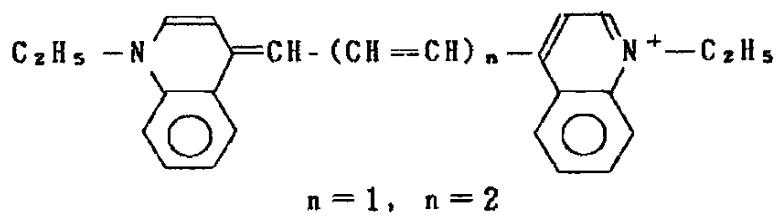
本発明で使用する溶解性近赤外吸収剤とは水、アルコール、トルエン等の溶媒に比較的容易に溶解するものであつて、溶解度は5%以上あることが望ましい。

このような近赤外吸収剤として、下記に示す化合物が例示できるが、これらに限定されるものでは無い。

### 1. ポリメチン系色素（シアニン色素）

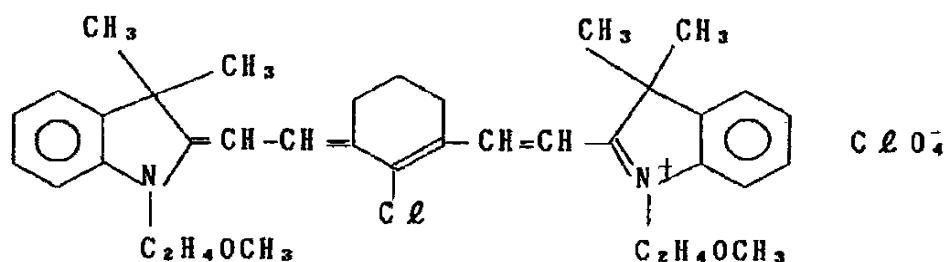
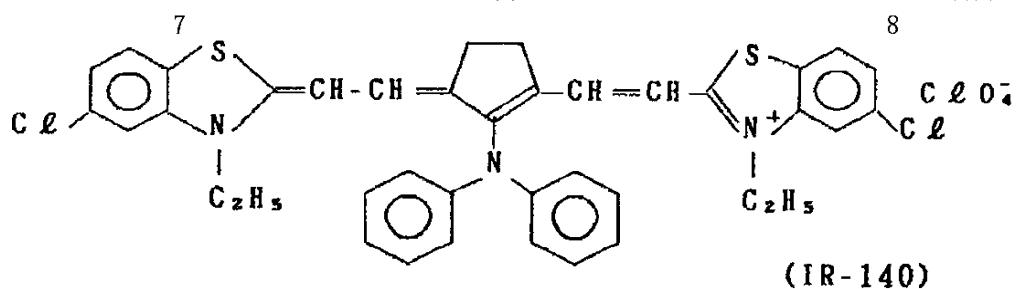


$n=2, \quad n=3$

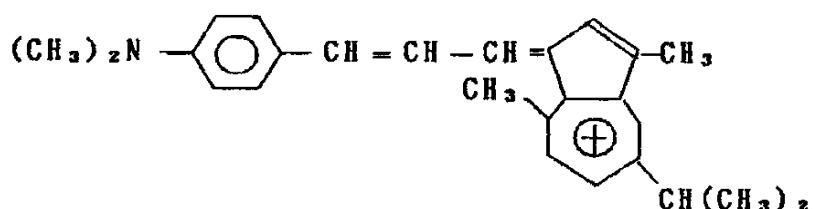


$n=1, \quad n=2$

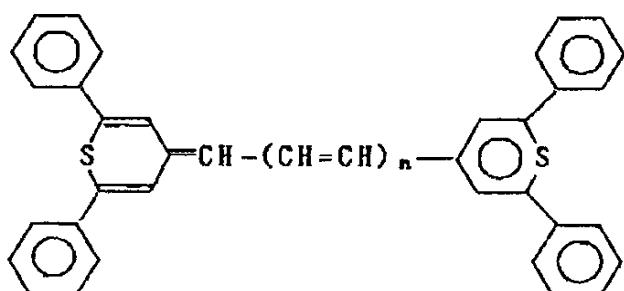
(4)



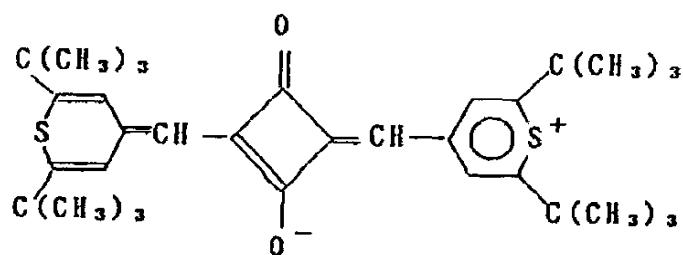
## 2. アズレニウム系色素



## 3. ピリリウム、チオピリリウム系色素

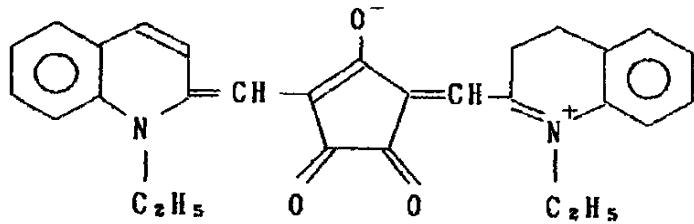


## 4. スクワリリウム系色素

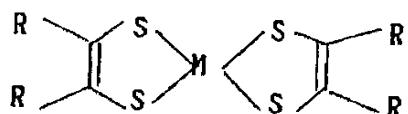
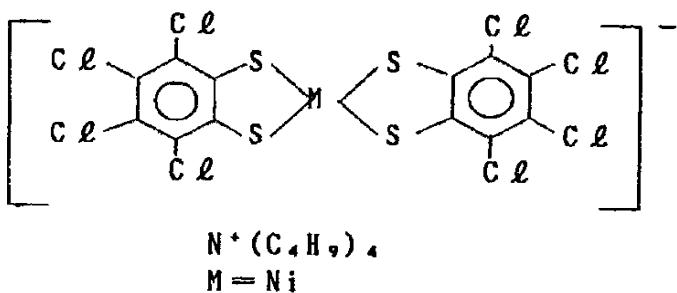


9  
5. クロコニウム系色素

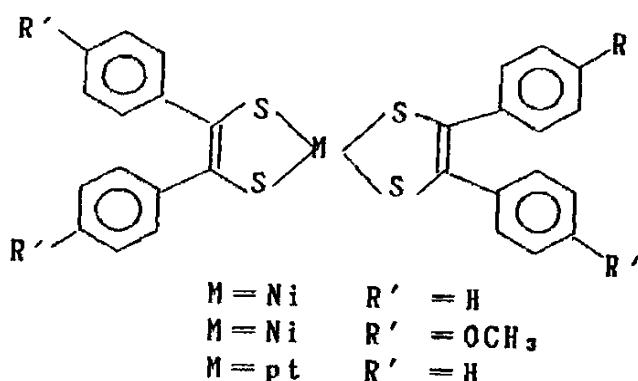
10



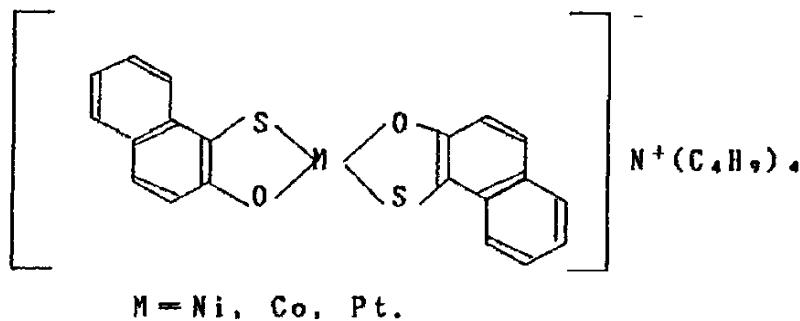
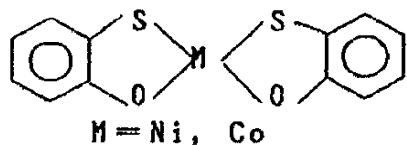
6. チオールニッケル錯体塩素色素



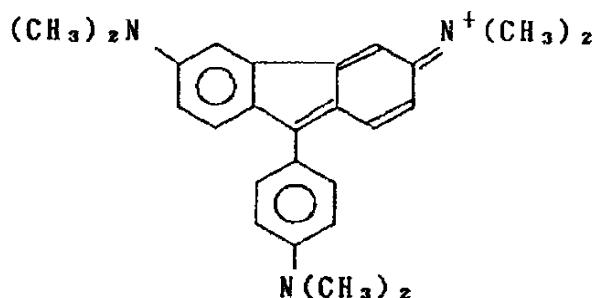
$M = Ni, \quad R = C_3H_7$



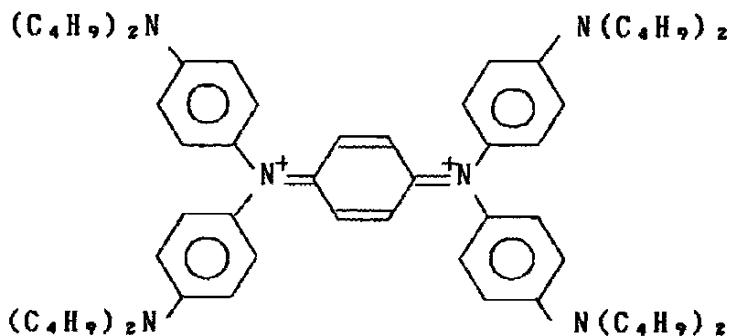
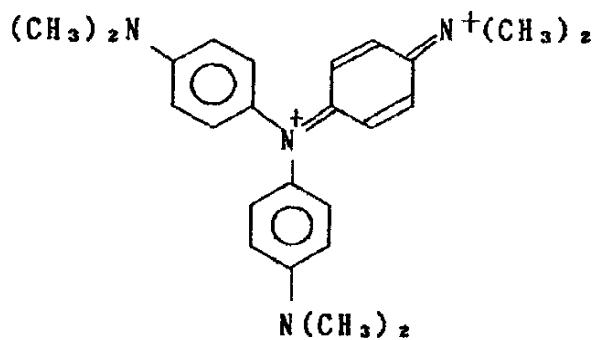
7. メルカブトフェノール、メルカブトナフトー<sup>12</sup>  
ル錯体系色素



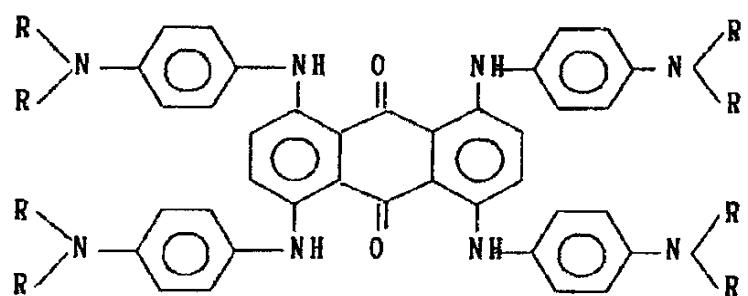
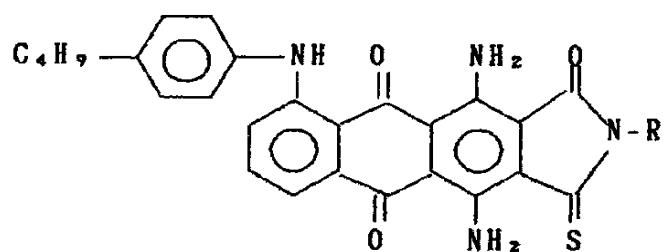
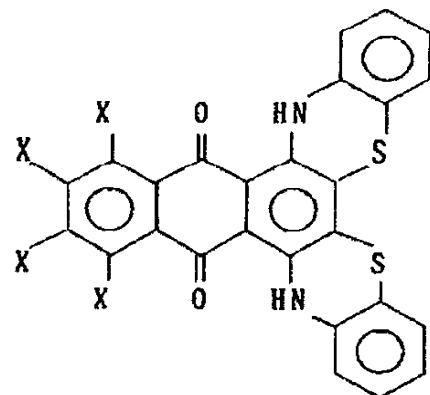
8. トリアリルメタン系色素



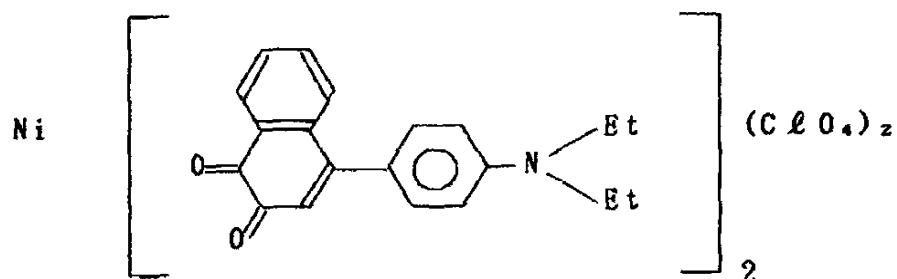
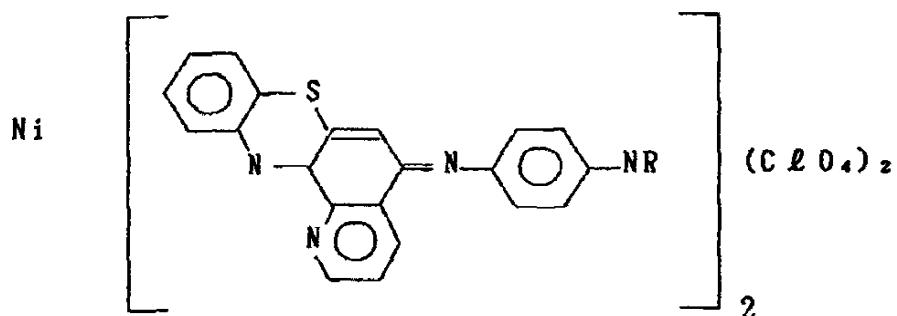
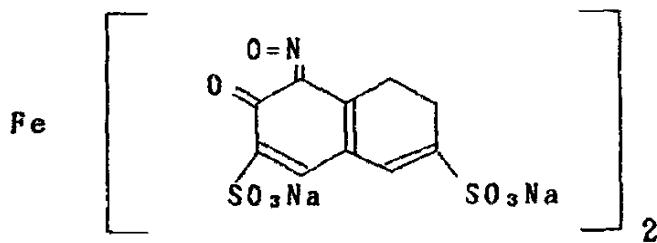
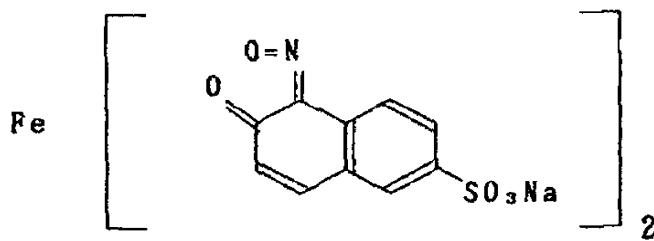
9.  $^{13}\text{C}$  インモニウム、ジインモニウム系色素

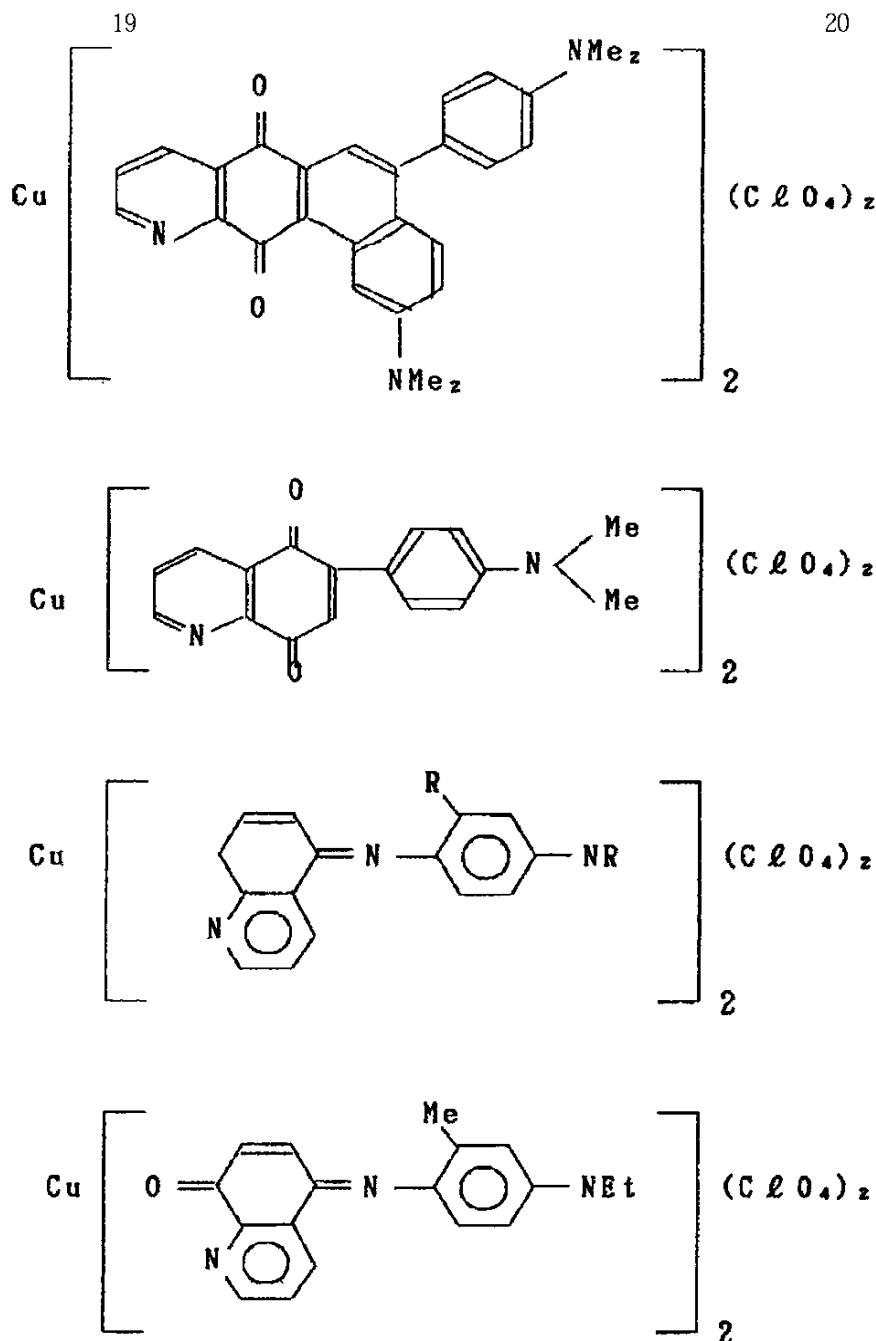


10. <sup>15</sup>アントラキノン系色素



11. <sup>17</sup> 金屬錯塩系色素





この外、ICI社製の近赤外吸収剤S101756,S116510,S116510/2,S109186,S109564,S109564/2等も使用できる。その中でも水に溶解性のあるS116510,S109564、ナフトールグリーン系、スルホン化シアニン系、ニトロゾ系のものやアルコール溶解性のあるS116510/2が塗布作業適性が広く使い易い。

さらに、これらの溶解性あるいは分散性の近赤外吸収剤は、基材上に塗布してアンダー層としてもよい。基材の材質の制限は全くないが、紙、合成紙、プラスチックフィルムが一般的である。

白色顔料は、特に分散性近赤外吸収剤を使用する場合、その着色を隠蔽して、光記録体全体を白くみせるのに有効であるだけでなく、入射した近赤外光を周囲に散

乱させることにより、散乱した近赤外光が近赤外吸収剤に入射する確率を増大させ、発熱効率を増加させる。

40 白色顔料は可視光線を平均して強く反射するものであるが、通常近赤外線も可視光線同様に反射する。白色顔料としては、クレー、重質炭酸カルシウム、沈降性炭酸カルシウム、酸化チタン、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、サチンホワイト、タルク、塩基性炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、アルミナ、ホワイトカーボン、シリカゲル、コロイダルシリカ、プラスチックピグメント等が使用可能であるが、シリカゲル、コロイダルシリカ、超微粉アルミナ、プラスチックピグメント等の多孔性あるいは比表面積が大きいものが好ましい。

特に、中空プラスチックピグメントは、近赤外線の吸

21

吸性が優れているばかりでなく、断熱性が良いので、近赤外吸収剤が近赤外光を吸収して発生した熱を拡散させ難いという特性があるので好ましいものである。

近赤外吸収剤および白色顔料は、バインダーとともに塗料とし基材上に塗布する。バインダーは後述する感熱発色層を塗布するのに使用するものから適宜一種以上を選択して使用する。

このようにして得られる光吸收層の上部又は下部に塩基性無色染料、有機顔色剤、バインダー及び必要に応じて増感剤、充填剤等の品質調整剤からなる感熱発色層を積層する。又は水酸化銅層に感熱発色剤を添加する。

塩基性無色染料としては特に制限されるものではないが、トリフェニルメタン系、フルオラン系、アザフタリド系、フルオレン系等が好ましく、以下にこれらの具体例を示す。トリフェニルメタン系ロイコ染料

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド

[別名 クリスタル・バイオレット・ラクトン]

フルオラン系ロイコ染料

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-(N-エチル-p-トルイディノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o,p-ジメチルアニリノ)フルオラン

3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン

3-N-n-ジブチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン

3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(o,p-ジメチルアニリノ)フルオラン

3-(N-メチル-N-プロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-クロル-7-アニリノフルオラン

3-ジブチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-クロルフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-フルオラン

3-シクロヘキシルアミノ-6-クロルフルオラン

10

22

3-ジエチルアミノ-ベンゾ[a]-フルオラン

アザフタリド系ロイコ染料

3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-

3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-

4-アザフタリド

3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-

3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-

7-アザフタリド

3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-

3-(1-オクチル-2-メチルインドール-3-イル)-

4-アザフタリド

3-(4-N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ-2-

-メトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチル

インドール-3-イル)-4-アザフタリド

フルオレン系ロイコ染料

3,6,6'-トリス(ジメチルアミノ)スピロ[フルオレイン-9,3'-フタリド]

3,6,6'-トリス(ジエチルアミノ)スピロ[フルオレイン-9,3'-フタリド]

これらの染料は単独又は2種以上混合して使用できる。

又、有機顔色剤としては、ビスフェノールA類、4-ヒドロキシ安息香酸エステル類、4-ヒドロキシフル酸ジエステル類、フタル酸モノエステル類、ビス-(ヒドロキシフェニル)スルフィド類、4-ヒドロキシフェニルアリールスルホン類、4-ヒドロキシフェニルアリールスルホナート類、1,3-ジ[2-(ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]-ベンゼン類、4-ヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸エステル、ビスフェノールスルホン類、その他の顔色剤が好ましく、以下にこれらの具体例を示す。

ビスフェノールA類

4,4'-イソプロピリデンジフェノール(別名:ビスフェノールA)

4,4'-シクロヘキシリデンジフェノール

p,p'-(1-メチルノルマルヘキシリデン)ジフェノール

4-ヒドロキシ安息香酸エステル類

4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル

4-ヒドロキシ安息香酸エチル

4-ヒドロキシ安息香酸プロピル

4-ヒドロキシ安息香酸イソプロピル

4-ヒドロキシ安息香酸ブチル

4-ヒドロキシ安息香酸イソブチル

4-ヒドロキシ安息香酸メチルベンジル

4-ヒドロキシフル酸ジエステル類

4-ヒドロキシフル酸ジメチル

4-ヒドロキシフル酸ジイソプロピル

4-ヒドロキシフル酸ジベンジル

4-ヒドロキシフル酸ジヘキシル

20

30

40

50

フタル酸モノエステル類  
 フタル酸モノベンジルエステル  
 フタル酸モノシクロヘキシリエステル  
 フタル酸モノフェニルエステル  
 フタル酸モノメチルフェニルエステル  
 フタル酸モノエチルフェニルエステル  
 フタル酸モノアルキルベンジルエステル  
 フタル酸モノハロゲンベンジルエステル  
 フタル酸モノアルコキシベンジルエステル  
 ビス-(ヒドロキシフェニル)スルフィド類  
 ビス-(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-6-メチルフェニル)スルフィド  
 ビス-(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルフェニル)スルフィド  
 ビス-(4-ヒドロキシ-2-メチル-5-エチルフェニル)スルフィド  
 ビス-(4-ヒドロキシ-2-メチル-5-イソプロピルフェニル)スルフィド  
 ビス-(4-ヒドロキシ-2,3-ジメチルフェニル)スルフィド  
 ビス-(4-ヒドロキシ-2,5-ジエチルフェニル)スルフィド  
 ビス-(4-ヒドロキシ-2,5-ジイソプロピルフェニル)スルフィド  
 ビス-(4-ヒドロキシ-2,3,6-トリメチルフェニル)スルフィド  
 ビス-(2,4,5-トリヒドロキシフェニル)スルフィド  
 ビス-(4-ヒドロキシ-2-シクロヘキシル-5-メチルフェニル)スルフィド  
 ビス-(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)スルフィド  
 ビス-4,5-ジヒドロキシ-2-tert-ブチルフェニル)スルフィド  
 ビス-(4-ヒドロキシ-2,5-ジフェニルフェニル)スルフィド  
 ビス-(4-ヒドロキシ-2-tert-オクチル-5-メチルフェニル)スルフィド  
 4-ヒドロキシフェニルアリールスルホン類  
 4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン  
 4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン  
 4-ヒドロキシ-4'-n-ブチルオキシジフェニルスルホン  
 4-ヒドロキシフェニルアリールスルホナート類  
 4-ヒドロキシフェニルベンゼンスルホナート  
 4-ヒドロキシフェニル-p-トристルスルホナート  
 4-ヒドロキシフェニルメチレンスルホナート  
 4-ヒドロキシフェニル-p-クロルベンゼンスルホナート  
 4-ヒドロキシフェニル-p-tert-ブチルベンゼンスルホナート

4-ヒドロキシフェニル-p-イソプロポキシベンゼンスルホナート  
 4-ヒドロキシフェニル-1'-ナフタリンスルホナート  
 4-ヒドロキシフェニル-2'-ナフタリンスルホナート  
 1,3-ジ[2-(ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン類  
 1,3-ジ[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン  
 10 1,3-ジ[2-(4-ヒドロキシ-3-アルキルフェニル)-2-プロピル]ベンゼン  
 1,3-ジ[2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン  
 1,3-ジ[2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2-プロピル]ベンゼン  
 レゾルシノール類  
 1,3-ジヒドロキシ-6(α, α-ジメチルベンジル)-ベンゼン  
 20 4-ヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸エステル  
 4-ヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸ベンジル  
 4-ヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸メチル  
 4-ヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸エチル  
 4-ヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸プロピル  
 4-ヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸ブチル  
 4-ヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸イソプロピル  
 4-ヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸tert-ブチル  
 4-ヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸ヘキシル  
 4-ヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸オクチル  
 30 4-ヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸ノニル  
 4-ヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸シクロヘキシリ  
 4-ヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸β-フェネチル  
 4-ヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸フェニル  
 4-ヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸α-ナフチル  
 4-ヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸β-ナフチル  
 4-ヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸sec-ブチル  
 ビスフェノールスルホン類(I)  
 40 ビス-(3-1-ブチル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)スルホン  
 ビス-(3-エチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン  
 ビス-(3-プロピル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン  
 ビス-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン  
 ビス-(2-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン  
 50 ビス-(2-エチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホ

ン  
 ビス-(3-クロル-4-ヒドロキシフェニル)スルホ  
 ン  
 ビス-(2,3-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ス  
 ルホン  
 ビス-(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ス  
 ルホン  
 ビス-(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)スル  
 ホン  
 4-ヒドロキシフェニル-2'-エチル-4'-ヒドロ  
 キシフェニルスルホン  
 4-ヒドロキシフェニル-2'-イソプロピル-4'-  
 ヒドロキシフェニルスルホン  
 4-ヒドロキシフェニル-3'-イソプロピル-4'-  
 ヒドロキシフェニルスルホン  
 4-ヒドロキシフェニル-3' secブチル-4'-ヒド  
 ロキシフェニルスルホン  
 3-クロル-4-ヒドロキシフェニル-3'-イソプロ  
 ピル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン  
 2-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル-4'-ヒド  
 ロキシフェニルスルホン  
 2-ヒドロキシ-5-t-アミノフェニル-4'-ヒド  
 ロキシフェニルスルホン  
 2-ヒドロキシ-5-イソプロピルフェニル-4'-ヒ  
 ドロキシフェニルスルホン  
 2-ヒドロキシ-5-t-オクチルフェニル-4'-ヒ  
 ドロキシフェニルスルホン  
 2-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル-3'-クロ  
 ル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン  
 2-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル-3'-メチ  
 ル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン  
 2-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル-3'-イソ  
 プロピル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン  
 2-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル-3'-クロ  
 ル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン  
 2-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル-3'-メチ  
 ル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン  
 2-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル-3'-イソ  
 プロピル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン  
 2-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル-2'-メチ  
 ル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン  
 ビスフェノールスルホン類(II)  
 4,4'-スルホニルジフェノール  
 2,4'-スルホニルジフェノール  
 3,3'-ジクロル-4,4'-スルホニルジフェノール  
 3,3'-ジブロモ-4,4'-スルホニルジフェノール  
 3,3',5,5'-テトラブロモ-4,4'-スルホニルジフェ  
 ノール  
 3,3'-ジアミノ-4,4'-スルホニルジフェノール  
 その他

10 20 30 40 50

p-tert-ブチルフェノール  
 2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン  
 ノボラック型フェノール樹脂  
 4-ヒドロキシアセトフェノン  
 p-フェニルフェノール  
 ベンジル-4-ヒドロキシフェニルアセテート  
 p-ベンジルフェノール  
 これらの顕色剤は単独又は2種以上混合して使用でき  
 る。

バインダーとしては、重合度が200~1900の完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アマイド変性ポリビニルアルコール、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、ブチラール変性ポリビニルアルコール、その他の変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体並びにエチルセルロース、アセチルセルロースのようなセルロース誘導体、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸エステル、ポリビニルブチラール、ポリスチロールおよびそれらの共重合体、ポリアミド樹脂、シリコン樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、ケトン樹脂、クマロン樹脂を例示することができる。これらの高分子物質は水、アルコール、ケトン、エステル、炭化水素等の溶剤に溶かして使用するほか、水又は他の媒体中に乳化またはペースト状に分散した状態で使用し、要求品質に応じて併用することもできる。

充填剤としては通常の紙加工の分野で用いられる無機有機の充填剤がすべて使用可能で、これには例えばクレー、タルク、シリカ、炭酸マグネシウム、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硫酸バリウム、カオリン、酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、尿素-ホルマリン樹脂、ポリスチレン、フェノール樹脂等の微粒子が挙げられる。

増感剤としては、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド等の樹脂酸アミド、エチレンビスマミド、モンタン系ワックス、ポリエチレンワックス、テレフタル酸ジベンジル、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、ジ-p-トリルカーボネート、p-ベンジルビフェニル、フェニル- $\alpha$ -ナフチルカーボネート、1,4-ジエトキシナフタリン、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニルエステル、1,2-ジ(3-メヒルフェノキシ)エチレン等を例示することができる。

その他の品質調整剤としては、脂肪酸金属塩などのスティッキング防止剤、脂肪酸アミド、エチレンビスマミド、モンタン系ワックス、ポリエチレンワックスなどの圧力発色防止剤、ジオクチルスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリ

ウム塩、アルギン酸塩などの分散剤、ベンゾフェノン系やトリアゾール系の紫外線吸収剤、その他感熱記録紙に使用することができる公知の消泡剤、螢光増白剤、耐水化剤等がある。

本発明に使用する感熱発色層中の有機顔色剤、塩基性無色染料、バインダー、増感剤、充填剤及びその他の各種成分の種類及び量は要求される性能および記録適性に従って決定され、特に限定されるものではないが、通常、塩基性無色染料の一部（以下の部は固型分重量部である）に対して、有機顔色剤3～12部、増感剤3～12部、充填剤1～20部を使用し、バインダーは発色層の全固形分中10～25部が適当である。

有機顔色剤、塩基性無色染料、増感剤はそれぞれ別々に、あるいは差支えない場合は必要に応じて添加する材料とともに、ボールミル、アトライター、サンドライダーなど磨碎機あるいは適当な乳化装置によって数ミクロン以下の粒子径になるまで微粒化し、バインダー及び目的に応じて、前記各種の品質調整剤を更に加えて塗液とする。

このようにして得られた塗液をアンダー層上に感熱発色層として積層して、光記録体を得る。

アンダー層の上に感熱発色層を積層することにより、アンダー層の着色は一層隠蔽され好ましい外観の光記録体となる。

発色層の表面には、湿気、ガス、水、溶剤、油性物質等外部環境からの汚染を減少あるいは防止するために保護層を設けることが好ましい。

保護層は可視光に透明で感熱発色層に悪影響を及ぼさないものである必要があり、通常感熱発色層に使用したバインダー（ポリマー）の中から一種以上選択して塗布することによって保護層とする。また、透明なフィルムをラミネートすることによっても保護層を得ることができる。この保護層中あるいは保護層と感熱発色層との間に溶解性近赤外吸収剤を含有させると、一層光記録体の感度が増大する。

光記録に必要な光源としては、半導体レーザー、ダイオードポンピングYAGレーザー、He-Neレーザー、Xeフラッシュランプ、石英製フラッシュランプ、ハロゲンランプ等の700～2500nmの近赤外領域波長の光りを含む光源であれば、使用可能であり、その使用目的に合わせて選択することが出来る。特に本発明はレーザー光を集光してスポット径を1～100ミクロンに絞った光源を使用することによって効果的に記録でき、半導体レーザーによって最も効果的に記録できる。単にレーザー光を平行光の状態で照射した場合よりも格段に優れて光印字することができる。

#### （作用）

上記の如く、水酸化銅が光吸収し、水酸化銅自体が鮮明に発色する機構は明らかではないが、基材上に微粒子化された水酸化銅が集光されたレーザー光を効果的に吸

収し、熱変換された水酸化銅が脱水され、効果的に黒色化し、鮮明な画像形成するものと考えられる。さらに、感熱発色剤や近赤外吸収剤を添加することによって、一層鮮明な黒色画像を得ることが可能になるとともに、光吸収性を高めることもできる。

次に本発明の実施例を記載する。実施例中の部は重量部である。

#### 実施例 1～10

##### （水酸化銅記録層）

10	(A) 液 (水酸化第二銅分散液)	
	水酸化第二銅	50部
	10%ポリビニルアルコール	
	水溶液	25部
	水	125部
	計	200部

上記の組成の各液をアトライターで平均粒径3μ程度になるまでの湿式磨碎した。

塗料は、第1表に示す塗料を次の処方で攪拌機で分散、(B)液とした。

20	(B) 液 (塗料分散液)	
	塗料	40部
	水	60部
	計	100部
	(C) 液 (溶解性近赤外吸収材料分散液)	
	第1表に示す溶解性近赤外吸収剤	10部
	水	90部
	計	100部

なお、第1表中、NGB及びNK-125は次のものを示す。

30	NGB:ナフトールグリーンB	
	NK-125:1、3、3、-トリメチル-2-[7-(1、3、3-トリメチル-2-インドニリデン)-1、3、5-ヘプタトリエニル]3H-インドリウム、ヨウ素	

次に、水酸化銅、塗料、溶解性近赤外吸収剤の固型分重量比が第1表に示す配合比率になるように、(A)液(水酸化第二銅分散液) (B)液(塗料分散液)及び(C)液(溶解性近赤外吸収材料分散液)を混合して実施例1～10の水酸化銅記録層の塗液とした。

この水酸化銅記録層の塗液を坪量60g/m<sup>2</sup>の上質紙上にメイヤバーをもちいて塗布量が5g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、乾燥する。

このようにして、実施例1～10に示す光記録体を得た。

#### 実施例11～16

##### 〔感熱発色層と水酸化銅記録層との組み合わせ〕

40	(D) 液 (染料分散液)	
	第2表に示す染料	2.0部
	なお、第1表中のODB、S-205、ODB-2は次のものを示す。	

50 ODB:3-ジエルチルアミノ-6-メチル-7-アニリノ

フルオラン	
S-205:3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-	
-メチル-7-アニリノフルオラン	
0DB-2:ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフル	
オラン	
10%ポリビニルアルコール	
水溶液	3.4部
水	1.9部
計	7.3部

(E) 液 (顔色剤分散液)

第2表に示す顔色剤 6.0部

なお、第2表中、BPA、BPS、POBは次のものを示す。

BPA:ビスフェノールA

BPS:ビスフェノールS

POB又はBZ:p-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエステル

P-ベンジルビフェニル 4.0部

10%ポリビニルアルコール

水溶液 12.5部

水 2.5部

計 25.0部

(D) 液、(E) 液は、上記配合に従い、それぞれ別々にテスト用サンドグラインダーで1時間湿式磨碎して得た。

次に(D)液(染料分散液)7.3部、(E)液(顔色剤分散液)25部と中空ピグメント(ローペイク0P-48J)42.5%分散液11.7部を混合して感熱発色層塗液とした。

上記塗液を実施例6の水酸化銅記録シート上に塗布量3.0g/m<sup>2</sup>になるようにメイヤバーをもちいて塗布、乾燥し、実施例11~16の光記録紙を得た。

実施例17~19

また坪量60g/m<sup>2</sup>の上質上紙に上記感熱発色層塗液と実施例6の水酸化銅記録層塗液(A)液をそれぞれ塗布量3.0g/m<sup>2</sup>になるようにこの順にメイヤバーをもちいて塗布、乾燥して実施例17~19の光記録紙を得た。(第2表参照)

実施例20~24

〔水酸化銅記録層への感熱発色材料の添加〕

実施例6の水酸化銅記録塗液(A)液と実施例11の感熱塗液を、10~50部添加混合して水酸化銅と染料と顔色剤の合計の固形分が第3表に示す割合になるように混合し、この塗液を坪量60g/m<sup>2</sup>の上質紙上に塗布量5.0g/m<sup>2</sup>になるようにメイヤバーをもちいて塗布、乾燥し、実施例20~23の光記録紙を得た。(第3表参照)

また、実施例12の感熱塗液を用いた外は、上記と同様にして実施例24の光記録紙を得た。

実施例25~27

実施例11,16及び18で使用した顔色剤分散液

〔(E)液〕中の顔色剤BAEをBZに代えた顔色剤分散液を用いた感熱塗料を用いて実施例20~24と同様にして光記録紙を作成し、この記録紙上に更に次の配合の保護層

塗液を塗布量2.0g/m<sup>2</sup>になるようにメイヤバーをもちいて塗布、乾燥し、実施例25~27の保護層付き光記録紙を得た。

## 〔保護層〕

10%ポリビニルアルコール	
水溶液	100部
グオキザール(40%)	5部
計	105部

これらの実施例1~27で得た光記録紙に対し、光記録による画像をえるために、半導体レーザー装置(レーザーダイオードコリメーターヘッドLDC-8330-CINC; アプライドオプティック社製、中心波長830nm、出力30mW)を使用して、第1図に示すように照射し光印字した。すなわち、レーザーダイオードコリメーターヘッド(1)で生ずるレーザー光をシャッター(2)を通し、集光レンズ(3)(オリンパス光学社製MDPLAN 5, 0.1)で集光し、光記録紙(4)上に照射した。照射時間は1/500秒の条件で行った。発色スポット及び地色即ち未発色部をマイクロデンシトメーター(小西六写真工業社製PDM-5)を用いて測定し、その測定値をマクベス濃度に変換した。なお、図中、5は電源を示す。

記録画像の耐油保存性を、実施例及び比較例の画像記録部分に可塑剤としてDOP(ジオクチルフタレート)を含ませた厚さ5mmで2cm各のスポンジをのせて24時間放置し、スポンジを取り除いて余分なDOPを拭き取った後、記録画像の濃度と地色をマイクロデンシトメーターで測定した。

## 比較例1.2

実施例6及び7の記録紙に上記の半導体レーザー光を全く集光せずに照射して実施例と同様の方法で測定した。

## 比較例3~6

第1表に示すように実施例1~10で使用した塗料分散液(B)液のみを比較例3の塗液とし、水酸化銅分散液(A)液の代わりに下記処方の硫酸銅溶液(F)液を、実施例1~10で使用した(B)液及び(C)液と、それぞれの固型分重量比が第1表に示す割合となるよう混合して比較例4~6の塗液を得た。

## (F)液(硫酸銅溶液)

硫酸銅溶液	50部
10%ポリビニルアルコール	
水溶液	25部
水	125部
計	200部

## 比較例7.8

又、酸化チタンを窒素気流中、高温(約1200°C)で、約1時間処理して平均組成Ti<sub>0.8</sub>O<sub>1.8</sub>の酸素の空格子を持った薄灰色の還元酸化チタンを得た。また酸化亜鉛末1molに対してアルミニウム粉末0.03molを混合し、空気中800°Cで30分間処理し、酸化亜鉛にアルミニウムをドーピング

31

グして低抵抗酸化亜鉛を得た。

(G) 液(還元酸化チタン分散液)

還元酸化チタン	50部
---------	-----

10%ポリビニルアルコール	
---------------	--

水溶液	25部
-----	-----

水	125部
---	------

計	200部
---	------

(H) 液(低抵抗酸化亜鉛分散液)

低抵抗酸化亜鉛	50部
---------	-----

10%ポリビニルアルコール	
---------------	--

水溶液	25部
-----	-----

水	125部
---	------

計	200部
---	------

上記の組成の各液をアトライターで平均粒径 $3\mu$ 程度になるまで湿式磨碎した。実施例1～10の(A)液の代わりに、(G)液あるいは(H)液を用い、実施例1の(B)液とそれぞれの固型分比が1:1になるように配合し、比較例7,8の塗液を得た。この比較例3～8の塗液を坪量 $60g/m^2$ の上質紙上にメイヤバーをもちいて塗布量が $5g/m^2$ になるように塗布乾燥して、水酸化銅を含まない比較例3～8のシートを得た。

#### 比較例9～17

実施例11～19の塗液から水酸化銅分散液を除いた各々塗液を比較例として実施例11～と同様の方法で各比較例9～17シートを得た。

#### 比較例23, 24

(G) 液(染料分散液)

PSD-150	20部
---------	-----

10%ポリビニルアルコール	10部
---------------	-----

水	70部
---	-----

(H) 液(顔色剤分散液)

ビスフェノールA	10部
----------	-----

10%ポリビニルアルコール	10部
---------------	-----

還元酸化チタン	4部
---------	----

ルチル型酸化チタン	10部
-----------	-----

水	60部
---	-----

(1) 液(顔色剤分散液)

ビスフェノールA	10部
----------	-----

10%ポリビニルアルコール	10部
---------------	-----

低抵抗酸化亜鉛	10部
---------	-----

水	50部
---	-----

(G) 液、(H) 液及び(1) 液の各々を磁製ボールミルで5時間ミリングしたのち、(G) 液10重量部に対して、(H) 液あるいは(1) 液40重量部を混合して比較例23,24の塗液とし、これらの塗液を坪量 $60g/m^2$ の上質紙上にメイヤバーをもちいて塗布量が $5g/m^2$ になるように塗布乾燥し、比較例23,24シートを得た。

これらの比較例について実施例1～10と同様に集光し

32

た半導体レーザーを照射して生ずる記録画像濃度と地色とにより、光記録紙の評価を行った。測定は次の様に行い、結果を第3表に示した。

第1表から明らかのように、水酸化銅を含む、実施例は集光したレーザー光照射によって記録画像が得られるとともに、得られた画像の耐油もきわめて優秀であるのに対して、水酸化銅を含まないもの、水酸化銅の代わりに硫酸銅や格子欠陥型還元酸化チタンあるいは低抵抗酸化亜鉛を使用した比較例は、発色しないかまたは発色しても画像濃度が低く実用的な記録ができない。

第2表から明らかなように感熱層との組み合わせにおいても、水酸化銅を使用した実施例は集光したレーザー光照射によって記録画像が得られるのに対し、水酸化銅を含まない比較例は記録画像が得られない。溶解性近赤外吸収剤のみでは、発色が不十分である。

また、第3表に示すように、感熱材料を水酸化銅層中に添加しても同様に光吸収、発色の効果が見られる。更に、透明な保護層を設けても発色濃度が低下することはなく、その上画像及び地肌が溶剤や油に汚染されたり、剥がれたりすることがなく、耐水性、耐摩耗性に優れた光記録紙が得られている。

#### 実施例28

実施例6で得られた光記録紙に半導体レーザー装置(レーザーダイオードコリメーター・ヘッドLDC-7820-CIN C; アプライドオプティック社製、中心波長780nm、出力20mW)を使用して第1図に示すように照射し光印字した。集光レンズ(オリンパス光学社製MDPLAN 5, 0.1)を使用し、照射時間は1/500秒の条件でおこなった。発色スポットをマイクロデンシトメーター(小西六写真工業社製PDM-5)を用いて測定し、その測定値をマクベス濃度に変換したところ、1.35の完全発色画像が得られた。それに対して比較例1～10の光記録紙では全く記録画像は得られなかった。これら比較例の光記録紙は更に照射時間を分単位に長時間にしても全く発色しなかった。

#### 実施例29

実施例1で得られた光記録紙にHe-Neレーザー装置(Model1105-1、スペクトラーファジックス社製、中心波長632.8NM、出力5mW)を使用して第1図に示すように照射し光印字した。ビームコリメーター(日本科学エンジニアリング社製BC-5)を使用し、照射時間は1秒の条件でおこなった。発色スポットをマイクロデンシトメーター(小西六写真工業社製PDM-5)を用いて測定し、その測定値をマクベス濃度に変換したところ、1.33の完全発色画像が得られた。それに対して比較例1～10の光記録紙では同じ条件で全く記録画像は得られず、更に照射時間を分単位の長時間にしても全く発色しなかった。

第 1 表

実施例	塗料		水酸化銅 配合比(ドライ)	溶解性近赤外吸 収剤		未処理		耐油保存性		集光レンズ 使用の有無
	種類	配合比*		種類	配合比	発色濃度	地色	発色濃度	地色	
1	焼成クレー	0	100	—	—	1.09	0.42	1.09	0.42	有り
2	焼成クレー	10	90	—	—	1.08	0.36	1.08	0.35	有り
3	焼成クレー	25	75	—	—	1.05	0.32	1.05	0.32	有り
4	焼成クレー	50	50	—	—	1.04	0.28	1.03	0.28	有り
5	焼成クレー	75	25	—	—	1.04	0.20	1.04	0.20	有り
6	焼成クレー	80	20	—	—	1.04	0.15	1.04	0.15	有り
7	焼成クレー	78	20	NGB	2	1.10	0.18	1.10	0.17	有り
8	焼成クレー	78	20	NK-125	2	1.12	0.19	1.12	0.19	有り
9	焼成クレー	88	10	NK-125	2	1.15	0.16	1.15	1.16	有り
10	シリカ	78	20	NGB	2	1.12	0.18	1.12	0.17	有り
比較例										
1	焼成クレー	80	20	—	—	0.15	0.15	0.15	0.15	無し
2	焼成クレー	78	20	NGB	2	0.18	0.18	0.18	0.17	無し
3	焼成クレー	100	0 硫酸銅	—	—	0.04	0.04	0.04	0.05	有り
4	焼成クレー	50	50 硫酸銅	—	—	0.40	0.41	0.42	0.41	有り
5	焼成クレー	48	50 硫酸銅	NGB	2	0.45	0.45	0.45	0.45	有り
6	焼成クレー	48	50 還元酸化チタン	NK-125	2	0.47	0.47	0.47	0.46	有り
7	焼成クレー	50	50 低抵抗酸化亜鉛	—	—	0.18	0.18	0.18	0.18	有り
8	焼成クレー	50	50	—	—	0.18	0.18	0.18	0.18	有り

第 2 表 (感熱層との組み合わせ)

実施例	水酸化銅層		感熱発色層			溶解性近赤外吸収剤			発色濃度	地色
	位置	有無	位置	顕色剤	染料	添加の有無	種類			
11	下層	有り	上層	BPA	ODB	無し			1.35	0.12
12	下層	有り	上層	BPA	S-205	無し			1.34	0.12
13	下層	有り	上層	BPA	PSD-150	無し			1.34	0.12
14	下層	有り	上層	POB	ODB	無し			1.34	0.12
15	下層	有り	上層	BPS	ODB-2	無し			1.32	0.11
16	下層	有り	上層	BPA	ODB	有り	NG		1.36	0.14
17	上層	有り	下層	BPA	ODB	無し			1.36	0.13
18	上層	有り	下層	BPA	ODB	有り	NKR-125		1.36	0.13
19	上層	有り	下層	POB	ODB	無し			1.34	0.12
比較例										
9	—	無し	上層	BPA	ODB	無し			0.12	0.12
10	—	無し	上層	BPA	S-205	無し			0.12	0.12
11	—	無し	上層	BPA	PSD-150	無し			0.12	0.12
12	—	無し	上層	POB	ODB	無し			0.12	0.12
13	—	無し	上層	BPS	ODB-2	無し			0.12	0.11
14	—	無し	上層	BPA	ODB	有り	NG		0.45	0.14
15	—	無し	下層	BPA	ODB	無し			0.13	0.13
16	—	無し	下層	BPA	ODB	有り	NKR-125		0.65	0.13
17	—	無し	下層	POB	ODB	無し			0.12	0.12

第 3 表 (水酸化銅層に感熱材料の添加)

実施例	水酸化銅層と感熱材料の配合比	感熱材料		近赤外吸収材料		発色濃度	地色	保護層の有無
		染料	顕色剤	種類	添加量			
20	(50 : 50)	ODB	BPA	—	—	1.35	0.14	無し
21	(70 : 30)	ODB	BPA	—	—	1.36	0.18	無し
22	(80 : 20)	ODB	BPA	—	—	1.39	0.19	無し
23	(20 : 80)	ODB	BPA	—	—	1.32	0.13	無し
24	(50 : 50)	S-205	BPA	—	—	1.35	0.14	無し
25	(50 : 50)	ODB	BZ	—	—	1.35	0.14	有り
26	(50 : 50)	ODB	BZ	NGB	2%	1.37	0.15	有り
27	(50 : 50)	ODB	BZ	NK-125	2%	1.37	0.15	有り
比較例								
18	(0 : 100)	ODB	BPA	—	—	0.05	0.05	無し
19	(0 : 100)	S-205	BPA	—	—	0.06	0.06	無し
20	(0 : 100)	ODB	BZ	—	—	0.04	0.04	有り
21	(0 : 100)	ODB	BZ	NGB	2%	0.67	0.15	有り
22	(0 : 100)	ODB	BZ	NK-125	2%	0.34	0.15	有り
23	還元酸化チタン	PSD-150	BPA	—	—	0.18	0.18	無し
24	低抵抗酸化亜鉛	PSD-150	BPA	—	—	0.19	0.19	無し

## (発明の効果)

以上説明したように、本発明の水酸化銅を使用した光記録体はレンズによって集光したレーザー光の照射により、解像度の高い画像がダイレクトに得られる。着色の少ない水酸化銅を含むことによって安定した記録画像が得られる。

水酸化銅は、安定な無機物であるからこれを用いた光記録体はレーザー光照射前の保存中も安定であり、照射後に生じた変色も安定である。

しかも水酸化銅は、近赤外吸収剤にくらべて極端に低価格があるので、水酸化銅を単独使用する場合は勿論、

近赤外吸収剤と併用することによって、低価格でしかも単純化された組成の光記録体を得ることが可能となり、広く利用することができるようになり、ヒートモードの光記録体の実用化を進める上で好結果をもたらすものである。

## 【図面の簡単な説明】

第1図は、本発明のレーザー光記録体を使用して光記録を行う記録装置の1実施例の概略図を示す。

1はレーザーダイオードコリメーターへッドを、2はシャッターを、3は集光レンズを、4は光記録紙を、5は電源をそれぞれ示す。

【第1図】

